

О. Кондрат<sup>1</sup>, Н. Попович<sup>1</sup>, Р. Голомб<sup>1</sup>, О. Петраченков<sup>1</sup>,  
В. Лямаєв<sup>2</sup>, Н. Цуд<sup>3</sup>, В. Міца<sup>1</sup>

## Рентгенофотоелектронні дослідження лазерно-індукованих структурних змін у наночастиках $As_{50}Se_{50}$

<sup>1</sup>Інститут фізики і хімії твердого тіла Ужгородського національного університету,  
вул. Підгірна, 46, Ужгород 88000, Україна

<sup>2</sup>Sinхротрон Elettra, Area Science Park, Basovizza (Trieste), Italy

<sup>3</sup>Charles University, Faculty of Mathematics and Physics,  
Department of Surface and Plasma Science, Prague, Czech Republic

Методом рентгенівської фотоелектронної спектроскопії (РФС) досліджено вплив лазерного опромінення з енергією, близькою до ширини забороненої зони, на структуру тонких плівок  $As_{50}Se_{50}$ . Виявлено суттєві відмінності у формах й енергетичному положенні фотоемісійних піків As 3d та Se 3d в аморфних та опромінених лазером плівках  $As_{50}Se_{50}$ . Обробка експериментальних даних здійснювалася шляхом розбивки піків на компоненти, ідентифікації компонент та визначення їх характеристик. Детально проаналізовано й обговорено відносний вміст різних хімічних станів атомів миш'яку і селену у цілому фотоемісійному сигналі, їх відношення до різних структурних одиниць в аморфних і опромінених лазером зразках.

**Ключові слова:** рентгенівська фотоелектронна спектроскопія, аморфна плівка, лазерне опромінення, структурні одиниці.

Стаття постуила до редакції 16.08.2011; прийнята до друку 15.12.2011.

### Вступ

Аморфні халькогеніди - це клас неупорядкованих напівпровідникових матеріалів, одержаних комбінацією одного або більше елементів халькогену (зазвичай S, Se, Te) з іншим хімічним елементом (як правило, As, Ge, Sb). Вони є перспективними матеріалами для застосування в нано та оптоелектроніці завдяки структурним, електронним та оптичним властивостям у широкому спектральному діапазоні [1]. З моменту відкриття аморфних халькогенідів вони широко використовуються в якості матеріалів для інфрачервоної (ІЧ) оптики завдяки високій оптичній прозорості. Крім того, у халькогенідних стеклах під дією лазерного випромінювання відбуваються зміни як властивостей, так і структури [2, 3]. Ці зміни можуть бути незворотними, метастабільними або спостерігатися тільки під час освітлення. Фоточутливість є ключовою властивістю халькогенідних стеклок для запам'ятовуючих пристроїв, напрямлених хвилеводів та запису ґраток. формі. Завдяки високій прозорості в інфрачервоній області халькогенідні стекла можуть використовуватися для передавання потужних ІЧ сигналів. Високі показники заломлення й оптична

нелінійність, характерні для халькогенідних стеклок, роблять їх привабливими для використання в якості фотонних пристроїв для надшвидкої повністю оптичної комутації та обробки даних [4]. Ефект зворотних анізотропних змін об'єму, індукованих поляризованим світлом, виявлений Кресмер та ін. в плівках  $As_{50}Se_{50}$  також може бути використаний для прямого оптико-механічного перетворення [5]. Наведені особливості халькогенідних матеріалів пов'язані з їх структурними особливостями у наномасштабі. Тому вони цікаві як модельні об'єкти й інтенсивно вивчаються для кращого розуміння впорядкованості та самоорганізації в аморфних матеріалах.

Для дослідження і опису структури некристалічних халькогенідів на нанорівні використовувалися численні експериментальні методи, зокрема традиційні методи дифракції, непружного та комбінаційного розсіювання [6]. Крім того, для інтерпретації експериментальних результатів застосовується моделювання структури, зокрема методами молекулярної динаміки та розрахунками з перших принципів [7]. Так, поєднання результатів експериментальних досліджень спектрів комбінаційного розсіювання з першопринципними розрахунками дало змогу

тракувати структуру та фотохімічні перетворення халькогенідних стекел As - S, Ge - S на атомному рівні [8]. Теоретичні та експериментальні дослідження останніх років показали, що дво-і трьох-компонентні халькогенідні стекла містять значно більше основних структурних одиниць, ніж їх кристалічні аналоги. Більшість структурних одиниць об'єднуються в упорядковані групи або кластери середнього порядку з різною геометрією, залежно від концентрації добавок і технології виготовлення [9]. Геометрія цих груп в об'ємних стеклах і тонких плівках зумовлює їх фізичні властивості [10].

Дослідження спектрів комбінаційного розсіювання бінарної системи As-Se ускладнене близькими атомними масами миш'яку і селену, в результаті чого у спектрах КР лінії коливань (зв'язків) As - As, As - Se та Se - Se перекриваються. Проте локальна структура аморфних халькогенідів у межах першої координаційної сфери (ближній порядок) може досліджуватися за допомогою рентгенівської фотоелектронної спектроскопії (РФС) [11 - 12]. Отримані таким способом дані про структуру можуть бути надзвичайно корисними для подальшого теоретичного неемпіричного структурного моделювання та інтерпретації експериментальних результатів для розширення знань про структуру неупорядкованих матеріалів (середній порядок).

Тому в даній роботі методом рентгенівської фотоелектронної спектроскопії досліджено природу фотоіндукованих структурних перетворень аморфних плівок  $As_{50}Se_{50}$ , визначено типи і концентрацію різних структурних одиниць у плівці  $As_{50}Se_{50}$  до і після опромінення лазером. Піки основних рівнів As 3d та Se 3d розбивалися на окремі компоненти із застосуванням методу найменших квадратів. Детально проаналізовано природу кожної компоненти, її вклад у фотоемісійному спектрі та зв'язок із локальним оточенням у плівці до і після опромінення лазером.

## I. Методика експерименту

Об'ємні стекла  $As_{50}Se_{50}$  отримані методом розплаву суміші високочистих компонент (99,999 %) As та Se у відкачених кварцових ампулах із послідовним загартовуванням розплаву. Аморфні тонкі плівки  $As_{50}Se_{50}$  товщиною до 500 Å були одержані методом термічного осадження об'ємних стекел на поверхню (100) кварцової підкладки. Опромінювання лазером здійснювалося у повітрі при кімнатній температурі протягом 3 год He - Ne (632,8 нм) лазером з густиною потужності 50 мВт/см<sup>2</sup>. Інтенсивність випромінювання лазера і час експозиції вибиралися, виходячи з результатів попередніх досліджень стекел As - Se методом КР спектроскопії.

Фотоемісійні вимірювання були проведені в Materials Science Beamline (MSB) лабораторії синхротрону Elettra в м. Трієст (Італія). Перед вимірюваннями з метою видалення забруднень

поверхня плівок піддавалася Ar-іонному бомбардуванню. Фотоемісійні спектри були одержані із застосуванням Mg K $\alpha$  ( $h\nu = 1253,6$  eV) джерела рентгенівського випромінювання.

Спектри основних рівнів As 3d, Se 3d, C 1s та O 1s свіженапилених та опромінених лазером плівок  $As_{50}Se_{50}$  були виміряні із роздільною здатністю 1 eV мультіканальним напівсферичним аналізатором RHOIBOS 150. Під час вимірювань спостерігався ефект зарядки поверхні. Для корекції впливу заряду поверхні значення енергії зв'язку нормувалося на величину, визначену із сигналу C 1s (284,8 eV) та Se 3d<sub>5/2</sub> (54,7 eV) [11]. Інтенсивність одержаних РФ-спектрів основних рівнів As 3d, Se 3d, O 1s, and C 1s нормована на перерізи фотоіонізації відповідних атомів та енергій [12 - 13].

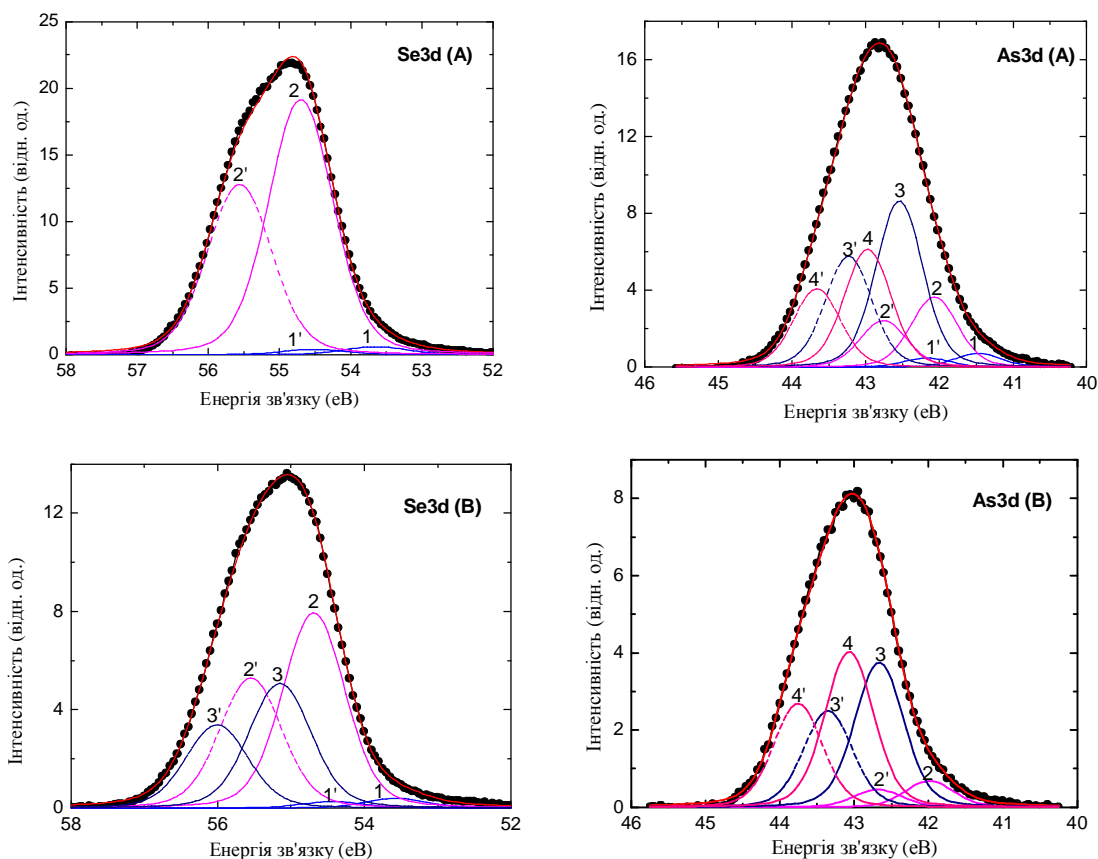
Піки основних рівнів Se 3d та As 3d були описані за допомогою функції Войта з врахування фону типу Ширлі. Для піків дуплету 3d<sub>5/2</sub> й 3d<sub>3/2</sub>, утворених внаслідок спин-орбітального розщеплення рівня, відношення інтенсивностей становить 3:2. Розділення піків дуплету складало 0.69 та 0.86 eV для As 3d і Se 3d відповідно.

## II. Результати експерименту та їх обговорення

### 2.1. РФС основних рівнів As 3d та Se 3d аморфних та опромінених плівок.

На рисунку 1 наведені рентгенофотоелектронні спектри основних рівнів Se 3d та As 3d аморфної (А) та опроміненої лазером (В) плівки  $As_{50}Se_{50}$  разом з результатами розбивки на компоненти. З порівняння спектрів бачимо, що інтенсивність і форма піків аморфної та опроміненої плівки відрізняються, тоді як енергії зв'язку, що відповідають кожній компоненті, майже не змінюються. Детальний аналіз спектру Se 3d показує, що пік аморфної плівки містить дві компоненти (спін-орбітальні дуплети), а опроміненої – три (рис. 1, зліва). Як і очікувалося, основна компонента у даному спектрі спостерігається при 54,7 eV (пік 2) і пов'язується із As - Se - As структурними одиницями (с.о.). Дві інші компоненти піку спостерігалися при вищій (~ 55,2 eV, пік 3) і нижчій (~ 53,5 eV, пік 1) енергіях зв'язку. Керуючись результатами, одержаними авторами [14 - 15], ці компоненти можна віднести до Se-збагаченої As - Se - Se с.о. та зарядженого димеру Se<sup>2-</sup> відповідно. Слід відмітити, що піки, які б відображали Se - Se-зв'язки, тобто наявність структурних одиниць Se-Se-Se, у РФ спектрі Se 3d як аморфної, так і опроміненої плівок не спостерігалися.

Пік основного стану As 3d рентгенофотоелектронного спектру добре описується чотирма компонентами для аморфної плівки та трьома компонентами для опроміненої лазером плівки  $As_{50}Se_{50}$  (рис.1, справа). Три з них були віднесені до зв'язків As-3As (~ 41,5 eV, пік 1), 2Se-As-As (~ 42,5 eV, пік 3) and As-3Se (~ 43,0 eV, пік 4), що добре узгоджується з літературними даними для



**Рис 1.** Спектри основних рівнів (чорні кружечки) Se 3d і As 3d та результати розбивки на компоненти (червона суцільна лінія) аморфної (A) та опроміненої лазером (B) плівок  $As_{50}Se_{50}$ . Компоненти піку Se 3d:  $Se^{2-}$  (1), As-Se-As (2), As-Se-Se (3); компоненти піку As 3d: As-3As (1), Se-As-2As (2), 2Se-As-As (3), As-3Se (4). Суцільні та штрихові лінії позначають відповідно  $3d_{5/2}$  й  $3d_{3/2}$  піки.

відомої хімічної координації миш'яку: чистий As,  $As_4Se_4$  та  $As_2Se_3$  [16 - 20]. Крім того, ми припускаємо, що четверту компоненту (~ 42 eV, пік 2) можна віднести до структурних одиниць  $2As - As - Se$ . Отже, у спектрі As 3d можна виділити чотири типи координації миш'яку, за якими можна судити про лазерно індуковані структурні перетворення наночарів  $As_{50}Se_{50}$  на атомарному рівні.

## 2.2. Лазерно-індуковані перетворення.

Енергії зв'язку, напівширини піків та відносні площі компонент кожного піку, одержані процедурою підгонки кривих РФС, об'єднані в таблиці 1. РФС сигнал несе інформацію як з поверхні плівки  $As_{50}Se_{50}$ , так і з глибших шарів (до 30 Å при нормальному падінні пучка фотонів на поверхню плівки). Аналіз компонент As 3d піку РФС показує наявність в аморфній плівці структурних одиниць 2Se - As - As (45 %), As - 3Se (32 %) and Se - As - 2As (19 %). Отже, в аморфній плівці після Ar-іонного очищення переважають збагачені миш'яком компоненти. Це може означати, що розгалужені молекули реальгару  $As_4Se_4$ , які складаються виключно із с.о. 2Se - As - As, є основними у структурі аморфної плівки  $As_{50}Se_{50}$ . Крім того, тут виявлено також невелику кількість чистого As (As - 3As, пік 1).

РФС пік основного рівня Se 3d аморфної плівки  $As_{50}Se_{50}$  містить одну переважаючу компоненту, яка

відноситься до Se-центрованого зв'язку у структурних одиницях As - Se - As. Крім цього, тут міститься мала кількість (3 %) димерів  $Se^{2-}$ , які могли утворитися в результаті аргон-іонного бомбардування плівки.

Лазерне опромінення плівки  $As_{50}Se_{50}$  призвело до суттєвого перерозподілу компонент у рентгенофотоелектронних спектрах основних рівнів As 3d та Se 3d. Аналіз РФС піку As 3d показує зростання компоненти, що відповідає структурним одиницям As - 3Se (до 16 %) при одночасному зменшенні кількості As-збагачених с.о. Se - As - 2As. Компонента, що відповідає чистому миш'яку (As - 3As с.о.), зникає зовсім. Крім того, спостерігається перерозподіл кількості двох інших компонент піку As-3Se and As-As-2Se (див. табл. 1).

Аналіз компонент РФС піку основного рівня Se 3d опроміненої лазером плівки  $As_{50}Se_{50}$  показує суттєве зменшення кількості структурних одиниць As - Se - As до 59 % із 97 % в аморфному зразку, а також появу Se-збагаченої структурної одиниці As - Se - Se. Отже, можна припустити, що у структурі плівки  $As_{50}Se_{50}$  після лазерного опромінення переважають с.о. As-Se-Se з одним Se-Se зв'язком та  $AsSe_3$  піраміди, що містять с.о. 2Se-As-As з одним As - As-зв'язком.

## 2.3. Фотоіндуковані зміни стехіометрії плівок $As_{50}Se_{50}$ .

**Таблиця 1**

Енергії зв'язку ( $E_{зв}$ , eВ) та на півширина (FWHM, eВ) компонент піку, визначених за допомогою процедури фітінгу РФ спектрів Se 3d та As 3d плівки  $As_{50}Se_{50}$  та їх відносна кількість (площа, %) (для 3d<sub>5/2</sub> компоненти кожного дуплету)

Номер відповідного піку	Основний рівень/ компонента	Аморфний зразок			Опромінений зразок		
		$E_{зв}$ , eВ	FWHM, eВ	Площа, %	$E_{зв}$ , eВ	FWHM, eВ	Площа, %
	<b>Se 3d:</b>						
пік 1	<b>Se<sup>2-</sup></b>	53.64	1.07	3	53.57	1.00	3
пік 2	<b>As-Se-As</b>	54.70	1.07	97	54.69	1.00	59
пік 3	<b>Se-Se-As</b>	-	-	-	55.15	1.00	38
	<b>As 3d:</b>						
пік 1	<b>As-3As</b>	41.48	0.75	4	-	-	-
пік 2	<b>Se-As-2As</b>	42.07	0.75	19	42.00	0.77	8
пік 3	<b>2Se-As-As</b>	42.49	0.75	45	42.66	0.77	44
пік 4	<b>As-3Se</b>	43.00	0.75	32	43.07	0.77	48

Результати аналізу піків As 3d та Se 3d свіженаношеної та опроміненої лазером плівок наведені в таблиці 2. Виявлено, що стехіометрія аморфної плівки за нормальних умов суттєво відрізняється від об'ємного скла  $As_{50}Se_{50}$ . Розраховане відсоткове відношення кількості As до кількості Se (As/Se) складає 0,68. Подібне збіднення шарів  $As_{50}Se_{50}$  миш'яком у повітрі спостерігали автори [21].

Після опромінення лазером у повітрі спостерігається подальше зменшення співвідношення As/Se (див.табл.) Подібні фотоіндуковані зміни спостерігалися й іншими авторами [22 - 24], проте природа цих змін досі повністю не в'яснена. Так, авторами [25 - 26] виявлене суттєве зменшення відношення As/Se відразу після контакту зразка із повітрям і тільки дуже малі зміни даного співвідношення під час подальшого опромінення зразка лазером. Автори пов'язують таке зменшення кількості миш'яку сублимацією атомів As в умовах надвисокого вакууму. Крім того, існує гіпотеза [26], яка припускає десорбцію летючого триоксиду миш'яку  $As_2O_3$ , що утворюється на поверхні шару  $As_{50}Se_{50}$  під дією лазерного світла. Проте така гіпотеза не може пояснити зростання співвідношення As/Se після термічного відпалу зразка [27]. Тому цікавим є припущення Krishnaswami et al. [21] про те, що індуковані лазером зміни складу поверхні таких зразків спричинені сегрегацією селену на поверхні під дією опромінення. Таке припущення базується на тому, що енергія утворення Se та As-центрованих

дефектів різна, і внаслідок міграції атомів селену збільшується його кількість на поверхні зразка. Доцільно було б припустити зростання частки As-збагачених шарів в об'ємі плівки. У нашому експерименті виявлено суттєвий вплив на стехіометрію досліджуваних шарів атомів вуглецю і кисню, які адсорбуються з повітря і дифундують углиб шару під дією лазерного опромінення. Проте для підтвердження тих чи інших гіпотез про природу фотоіндукованих структурних змін у плівках  $As_{50}Se_{50}$  потрібні додаткові дослідження.

## Висновки

За допомогою рентгенофотоелектронного спектрального аналізу досліджені структурні перетворення у наночастиках  $As_{50}Se_{50}$  під дією опромінення лазером з енергією фотонів, близькою до ширини забороненої зони. Підсумовуючи отримані результати, можна зробити такі висновки:

1) зростання відношення As/Se у плівці  $As_{50}Se_{50}$  під дією лазерного променя свідчить про формування у при поверхневих шарах плівки стехіометрії, характерної для скла  $As_2Se_3$ ;

2) лазерне опромінення призводить до перерозподілу As-збагачених та Se-збагачених структурних одиниць - концентрація структурних одиниць As-Se-Se та As-3Se зростає, одночасно кількість As-збагачених с.о. As-3As, Se-As-2As та 2Se-As-As зменшується. Такі перетворення свідчать про лазерно індуковане зростання кількості As-Se й Se-Se зв'язків та зменшення частки As-As зв'язків у структурі досліджуваних плівок.

**Таблиця 2**

Атомна концентрація та відношення As/Se для аморфної та опроміненої лазером плівок  $As_{50}Se_{50}$

Зразок $As_{50}Se_{50}$	As, %	Se, %	As/Se
amorphous	40	60	0.68
irradiated	33	67	0.49

*Автори висловлюють подяку доктору М.Верещу (Інститут фізики та оптики Академії наук Угорщини, Будапешт) за допомогу при лазерному опроміненні зразків, доктору К.Ч.Прінцу (Синхротрон Elettra, Трієст, Італія) за допомогу в організації експерименту та обговоренні результатів. Дослідження в рамках проекту*

20100175 виконані при підтримці Міжнародного MSB, синхротрон Elettra (Трієст, Італія).  
центру теоретичної фізики (ICTP) в лабораторії

- [1] A.V. Kolobov, J. Tominaga. *J. Mater. Sci.: Mater. Electron.* 14, 677 (2003).
- [2] K. Shimakawa, A. Kolobov, S.R. Elliott. *Adv. Phys.* 44, 475 (1995).
- [3] K. Tanaka. *Rev. Solid. St. Sci.* 4, 641 (1990).
- [4] R. Holomb, N. Mateleshko, V. Mitsa, P. Johansson, A. Matic, M. Veres. *J. Non-Cryst. Sol.* 352, 1607 (2006).
- [5] P. Krecmer, A.M. Moulin, R.J. Stephenson, T. Rayment, M.E. Welland, S.R. Elliott. *Science* 277, 1799 (1997).
- [6] R. Holomb, V. Mitsa, P. Johansson, M. Veres. *Phys. Status Solidi C* 7(3-4), 885 (2010).
- [7] O. Kondrat, N. Popovich, R. Holomb, V. Mitsa, O. Petrachenkov, M. Koós, M. Veres. *Phys. Status Solidi C* 7(3-4), 893 (2010).
- [8] R. Holomb, M. Veres, V. Mitsa. *Journ. of Optoelect. and Adv. Mat.* 11(7), 917 (2009).
- [9] R.A. Street, N. F. Mott. *Phys. Rev. Lett.* 35, 1293 (1975).
- [10] R. Holomb, P. Johansson, V. Mitsa, I. Rosola. *Phil. Mag.* 85, 2947 (2005).
- [11] D. Briggs, M.P. Seah, Eds. *Practical surface analysis*, vol.1 (John WILEY & SONS, 2nd edition, 1993).
- [12] J.J. Yeh. *Atomic Calculation of Photoionization Cross-Sections and Asymmetry Parameters* (Gordon and Breach Science Publishers, Langhorne, PE (USA), 1993).
- [13] J.J. Yeh, I.Lindau. *Atomic Data and Nuclear Data Tables* 32, 1 (1985).
- [14] D.G.Streets, J.J.Berkowitz. *Electron Spectrosc. Relat. Phenom.* 9(3), 269 (1976).
- [15] J.T. Snodgrass, J.V. Coe, K.M. McHugh, C.B. Freidhoff, K.H. Bowen. *J. Phys. Chem.* 93, 1249 (1989).
- [16] C. D. Wanger, W. M. Riggs, L. E. Davis, J. F. Moulder and G. E. Muilenberg. *Handbook of X-ray Photoelectron Spectroscopy*. Perkin-Elmer Corp., Physical Electronics Division, Eden Prairie (Minnesota, USA, 1979).
- [17] P.R. Sarode, K.J. Rao, M.S. Hegd, C.N.R. Rao. *J. Phys. C* 12, 4119 (1979).
- [18] T. Ueno, A. Odajima. *Jpn. J. Appl. Phys.* 20, L501 (1981).
- [19] T. Ueno. *Jpn. J. Appl. Phys.* 22, 1469 (1983).
- [20] M.K. Bahl, R.O. Woodall, R.L. Watson, K.J. Irgolic. *J. Chem. Phys.* 64, 1210 (1976).
- [21] S. Krishnaswami, H. Jain, A. C. Miller. *Journ. of Optoelect. and Adv. Mat.* 3(3), 695 (2001).
- [22] A.V. Kolobov, Y.P. Kostikov, S.S. Lantratova, V.M. Lyubin. *Sov. Phys. Solid St.* 33, 444 (1991).
- [23] H. Jain, S. Krishnaswami, A.C. Miller, P. Krecmer, S.R. Elliott, M. Vlcek. *J. Non-Cryst. Solids* 274, 115 (2000).
- [24] M. Janai, P. S. Rudman. *Photogr. Sci. Tech.* 20, 234 (1976).
- [25] K. Antoine, J. Li, D.A. Drabold, H. Jain, Mir Vlcek, A.C. Miller. *J. Non-Cryst. Solids* 326-327, 248 (2003).
- [26] K. Antoine, H. Jain, M. Vlcek, S.D. Senanayake and D.A. Drabold. *Phys. Rev. B* 79, 054204 (2009).
- [27] T. Kitahara, T. Arai. *Jpn. J. Appl. Phys.* 18, 1635 (1979).

O. Kondrat<sup>1</sup>, N. Popovych<sup>1</sup>, R. Golomb<sup>1</sup>, O. Petrachenkov<sup>1</sup>,  
V. Lyamaev<sup>2</sup>, N. Tsud<sup>3</sup>, V. Mitsa<sup>1</sup>

## XPS Investigation of Laser-Induced Structural Changes in Nanolayers As<sub>50</sub>Se<sub>50</sub>

The influence of near bandgap laser irradiation on the structure of the As<sub>50</sub>Se<sub>50</sub> thin film has been investigated by X-ray photoelectron spectroscopy. The As 3d and Se 3d photoemission peaks of the irradiated sample show significant differences in shapes and positions in comparison with those obtained for non-irradiated amorphous film. The experimental data processing and quantifications are performed analyzing core-level components obtained by curve fitting. The relative contribution of the As and Se atoms in different chemical states to the whole photoemission As 3d and Se 3d signal, its structural origins as well as their relation to the As<sub>50</sub>Se<sub>50</sub> nanolayers structure before and after laser irradiation is analyzed and discussed in detail.

**Keywords:** X-ray photoelectron spectroscopy, amorphous film, laser irradiation, structural units.